

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 8월 27일 (27.08.2020) WIPO | PCT

WO 2020/171625 A1

(51) 국제특허분류:
F16L 9/12 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/002469

(22) 국제출원일: 2020년 2월 20일 (20.02.2020)

(25) 출원언어: 한국어

공개:

(26) 공개언어: 한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:
10-2019-0020025 2019년 2월 20일 (20.02.2019) KR
10-2019-0020026 2019년 2월 20일 (20.02.2019) KR
10-2019-0032586 2019년 3월 21일 (21.03.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이현섭 (LEE, Hyunsup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조솔 (CHO, Sol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김연수 (KIM, Yeonsoo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최이영 (CHOI, Yi Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이명환 (LEE, Myunghan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,



WO 2020/171625 A1

(54) Title: CROSSLINKED POLYETHYLENE PIPE WITH EXCELLENT PROPERTIES

(54) 발명의 명칭: 우수한 물성의 가교 폴리에틸렌 파이프

(57) Abstract: The present invention relates to a crosslinked polyethylene pipe with excellent properties. The crosslinked polyethylene pipe, according to the present invention, has optimized a crosslinking degree and a storage modulus by finding out an optimal property range between the crosslinking degree and storage modulus which are in a tradeoff relationship. Accordingly, the crosslinked polyethylene pipe, according to the present invention, has excellent long-term durability and short-term pressure resistant properties, and thus can be applied to various fields requiring such properties.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 물성의 가교 폴리에틸렌 파이프에 관한 것이다. 본 발명에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는, 서로 트레이드 오프 관계에 있는 가교도와 저장 탄성률 사이의 최적의 물성 범위를 찾아내어 가교도와 저장 탄성률을 최적화하였으며 이에 따라, 본 발명에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는 우수한 장기 내구성 및 단기 내압 특성을 가져 이러한 물성이 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 우수한 물성의 가교 폴리에틸렌 파이프

기술분야

[1] 관련 출원들과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 2월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0020025호, 2019년 2월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0020026호, 및 2019년 3월 21일자 한국 특허 출원 제 10-2019-0032586호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 우수한 물성의 가교 폴리에틸렌 파이프에 관한 것이다.

[4]

배경기술

[5] 가교 폴리에틸렌(Crosslinked polyethylene)은 1960년 전선회사에서 전선의 발열에 대한 온도 특성을 향상시키기 위하여 개발되었는데, 독일의 토마스 앵겔이 1967년에 이를 사용하여 내구성이 우수한 파이프를 제조하였다.

[6] 상기 가교 폴리에틸렌은 선형 분자구조의 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)를 가교화하여 3차원 망상구조의 폴리에틸렌으로 변형시킨 것으로, 내열성, 내구성, 내화학적성, 유연성 등이 뛰어난 특징이 있다.

[7] 한편 이렇게 폴리에틸렌을 가교화하는 방법으로는 유기과산화물에 의한 가교화(Peroxide Crosslinking), 실란화합물에 의한 가교화(Silane Crosslinking), 전자선에 의한 가교화(Radiation Crosslinking) 방법 등이 있다.

[8] 일반적으로 유기과산화물에 의하여 가교화한 폴리에틸렌을 PE-Xa, 실란 화합물에 의하여 가교화한 폴리에틸렌을 PE-Xb, 전자선 조사에 의하여 가교화한 폴리에틸렌을 PE-Xc로 부른다.

[9] PE-Xa의 경우 PE-Xb, PE-Xc 보다 물성이 우수하고, 유연한 파이프 제품을 생산할 수 있다는 장점이 있다.

[10] 파이프의 주요 요구 물성으로 장기 내구성 및 단기 내압 특성이 있는데, 장기 내구성 및 단기 내압 특성은 가교 폴리에틸렌의 가교도와 저장 탄성률과 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

[11] 한편, 가교도와 저장 탄성률은 서로 트레이드 오프(trade-off) 관계이기 때문에 두 가지 물성 중 어느 한 쪽으로 지나치게 치우치지 않고 조화를 이루도록 하는 것이 필요하다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 본 발명은, 가교 폴리에틸렌에 있어 서로 트레이드 오프 관계에 있는 가교도와 저장 탄성률을 최적화하여 우수한

물성의 가교 폴리에틸렌 파이프를 제공하고자 한다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면,

[16] 폴리에틸렌 및 가교제의 가교 반응에 의해 제조되며,

[17] 진동 주파수 1Hz, 변형(strain) 0.1%의 조건 하에서 동적 점탄성을 측정했을 때 95°C에서의 저장 탄성률(storage modulus, E')이 100 내지 115 MPa ; 및

[18] KS M ISO 10147에 따라 측정한 가교도가 80 내지 90%;

[19] 를 만족하는 가교 폴리에틸렌 파이프(crosslinked polyethylene pipe)를 제공한다.

[20]

발명의 효과

[21] 본 발명에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는, 서로 트레이드 오프 관계에 있는 가교도와 저장 탄성률 사이의 최적의 물성 범위를 찾아내어 가교도와 저장 탄성률을 최적화하였다.

[22] 이에 따라, 본 발명에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는 우수한 장기 내구성 및 단기 내압 특성을 가져 이러한 물성이 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[23]

발명의 실시를 위한 형태

[24] 본 발명에서, 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[25] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[26] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[27] 이하, 본 발명의 가교 폴리에틸렌 파이프에 대해 상세히 설명한다.

[28]

[29] 본 발명의 일 구현예에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는, 폴리에틸렌 및 가교제의 가교 반응에 의해 제조되며, 진동 주파수 1Hz, 변형률(strain) 0.1%의

조건 하에서 동적 점탄성을 측정했을 때 95°C에서의 저장 탄성률(storage modulus, E')이 100 내지 115 MPa; 및 KS M ISO 10147에 따라 측정한 가교도가 80 내지 90%인 것을 특징으로 한다.

[30]

[31] 상기 가교 폴리에틸렌 파이프는 선형 분자구조의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)를 가교화시켜 3차원 망상구조의 폴리에틸렌으로 변형시킨 것으로, 내열성, 내구성, 내화학성, 유연성 등이 뛰어난 특징이 있다.

[32] 이와 같은 가교 폴리에틸렌 파이프는 통상 폴리에틸렌에 가교제 및 산화방지제를 배합하여 RAM 타입 압출기로 압출성형함으로써 제조한다.

[33] 이처럼 가교 폴리에틸렌으로 제조되는 파이프 중, PE-Xa 파이프의 경우 PE-Xb 파이프, 또는 PE-Xc 파이프보다 가교 물성이 우수하고, 유연한 파이프 제품을 생산할 수 있다는 장점이 있다.

[34] 한편 파이프에 요구되는 물성으로 장기 내구성 및 내압 특성이 있는데, 장기 내구성 및 단기 내압 특성은 가교 폴리에틸렌의 가교도와 저장 탄성률과 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

[35] 그런데 가교도와 저장 탄성률은 서로 트레이드 오프(trade-off) 관계이기 때문에 두 가지 물성 중 어느 한 쪽으로 지나치게 치우치지 않고 조화를 이루도록 하는 것이 필요하다.

[36] 이에, 본 발명은 가교 폴리에틸렌에 있어 서로 트레이드 오프 관계에 있는 가교도와 저장 탄성률을 최적화하기 위하여 고안된 것으로, 보다 구체적으로, 본 발명에 따르면 폴리에틸렌의 분자 구조를 개선하여 가교도와 저장 탄성률이 최적화될 수 있는 물성 범위를 찾아내었다. 이에 따라 종래의 가교 폴리에틸렌 파이프 보다 장기 내구성 및 단기 내압 특성이 현저히 향상된 파이프를 제공할 수 있음을 확인하여 본 발명에 이르게 되었다.

[37] 본 발명의 일 구현예에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는, 진동 주파수 1Hz, 변형률(strain) 0.1%의 조건 하에서 동적 점탄성을 측정했을 때 95°C에서의 저장 탄성률(storage modulus, E')이 100 내지 115 MPa를 만족한다. 보다 구체적으로, 상기 95°C에서의 저장 탄성률은 100 MPa 이상, 또는 102 MPa 이상, 또는 104 MPa 이상이면서, 115 MPa 이하, 또는 114 MPa 이하, 또는 113 MPa 이하일 수 있다.

[38] 본 발명 명세서에서, 상기 95°C에서의 저장 탄성률은 가교 폴리에틸렌에 대하여 DMA(dynamic mechanical analysis)를 이용하여 측정한다. 이때 측정 온도는 25°C의 시작 온도에서 5°C/min의 승온 속도로 250°C까지 승온시키며 0.1%의 변형률(strain), Frequency 1Hz로 인장방향으로 진동하여 측정할 수 있으며, 보다 구체적인 측정 방법은 후속하는 실시예에서 상세히 설명한다.

[39] 상기 95°C에서의 저장 탄성률이 높을수록 취성(brittle)이 증가하여 장기 내구성이 떨어질 수 있다. 반대로 95°C에서의 저장 탄성률이 낮을수록 가교도가 높아 상대적으로 연성이 증가하며 이로 인해 연성 파괴 가능성이 높아지며, 단기 내압 특성이 떨어지게 된다. 따라서, 가교 폴리에틸렌 파이프가 장기 내구성 및

단기 내압 특성을 모두 적정 수준으로 나타낼 수 있는 저장 탄성률 범위가 존재하며, 본 발명에 따르면 이러한 범위가 100 내지 115 MPa 인 것을 확인하였다.

- [40] 본 발명의 일 구현예에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는, KS MISO 10147에 따라 측정된 가교도가 80 내지 90%를 만족한다. 보다 구체적으로, 상기 가교도는 80% 이상, 또는 82% 이상, 또는 83% 이상이면서, 90% 이하, 89% 이하, 또는 88% 이하일 수 있다.
- [41] 상기 가교도는 상기 95°C에서의 저장 탄성률과 반비례 관계에 있으며, 가교도가 높을수록 결정화도가 낮아 단기 내압 특성이 떨어질 수 있다. 반대로 가교도가 낮을수록 장기 내구성이 떨어질 수 있다. 따라서, 가교 폴리에틸렌 파이프가 우수한 장기 내구성을 나타낼 수 있는 가교도 범위가 존재하며, 본 발명에 따르면 이러한 범위가 80 내지 90%인 것을 확인하였다.
- [42] 상기와 같이 본 발명은 가교도와 저장 탄성률 범위를 동시에 만족하는 가교 폴리에틸렌 파이프를 제공함에 따라, 장기 내구성 및 단기 내압 특성을 모두 적정 수준으로 만족하는 효과를 달성하였다.
- [43] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 가교화 이전의 폴리에틸렌의 분자 구조를 개선함으로써 상승한 가교도와 저장 탄성률 범위를 달성할 수 있다.
- [44] 상기 가교도와 저장 탄성률은 다양한 인자(factor)에 의해 조절될 수 있으나, 본 발명의 발명자들은 그 중에서도 폴리에틸렌 수지 내 초고분자량 함량과 분자량 분포에 의해 가교도와 저장 탄성률이 많은 영향을 받음을 찾아내었다.
- [45] 이에 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가교 폴리에틸렌 파이프에 포함되는 폴리에틸렌은, x 축이 $\log Mw$ 이고 y 축이 $dw/d\log Mw$ 인 GPC 커브 그래프에서 $\log Mw$ 값이 5.5 이상인 영역의 적분값이 전체 적분값의 18 내지 23%인 특징을 갖는다. 상기 GPC 커브 그래프는 폴리에틸렌의 로그 함수 분자량과 질량 분율을 GPC에 의해 측정하여 x 및 y축으로 도시한 것을 의미한다. 또, 상기에서 Mw 는 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight)을 의미한다.
- [46] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따르면, 본 발명의 폴리에틸렌은 $\log Mw$ 값이 5.5 이상인 영역의 적분값이 전체 적분값에 대하여 18% 이상, 또는 18.5% 이상, 또는 19% 이상이면서, 23% 이하, 또는 22.5% 이하, 또는 22% 이하일 수 있다.
- [47] 상기와 같이 폴리에틸렌 수지 내 초고분자량의 함량, 즉 $\log Mw$ 값이 5.5 이상인 영역의 적분값이 전체 적분값에 대하여 18 내지 23%일 때, 가교 폴리에틸렌 파이프의 가교도와 저장 탄성률이 상승한 범위를 만족할 수 있다.
- [48] 또한 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가교 폴리에틸렌 파이프에 포함되는 폴리에틸렌은, 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)가 3.7 내지 4.8인 특징을 갖는다. 상기 분자량 분포는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 각각 측정하고, 수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량의 비(Mw/Mn)를 계산한다.
- [49] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따르면, 본 발명의 폴리에틸렌은 분자량 분포가

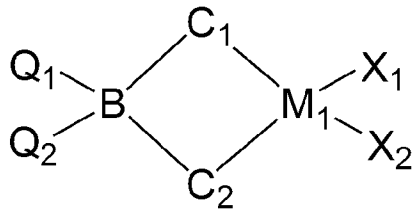
- 3.7 이상, 또는 3.8 이상, 또는 3.9 이상이면서, 4.8 이하, 4.7 이하, 또는 4.6 이하일 수 있다.
- [50] 상기와 같이 폴리에틸렌 수지의 분자량 분포가 3.7 내지 4.8일 때, 가교 폴리에틸렌 파이프의 가교도와 저장 탄성률이 상술한 범위를 만족할 수 있다.
- [51] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, ASTM D792에 따라 측정된 밀도가 0.940 g/cm³ 이상 0.960 g/cm³ 이하를 만족하는 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)일 수 있다.
- [52] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따르면 본 발명의 폴리에틸렌의 밀도는 0.940 g/cm³ 이상, 또는 0.942 g/cm³ 이상, 또는 0.945 g/cm³ 이상, 또는, 또는 0.947 g/cm³ 이상, 또는 0.948 g/cm³ 이상, 또는 0.950 g/cm³ 이상, 또는 0.952 g/cm³ 이상, 또는 0.954 g/cm³ 이상, 또는 0.956 g/cm³ 이하일 수 있다. 상기와 같은 밀도 범위를 가짐에 따라, 본 발명의 폴리에틸렌은 보다 우수한 내압 특성을 충족할 수 있다.
- [53] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 수 평균 분자량(Mn)이 20,000 내지 70,000 g/mol이다. 보다 구체적으로, 상기 수 평균 분자량은, 20,000 g/mol 이상, 또는 25,000 g/mol 이상, 또는 30,000 g/mol 이상, 또는 35,000 g/mol 이상, 또는 40,000 g/mol 이상, 또는 45,000 g/mol 이상, 또는 50,000 g/mol 이상, 또는 55,000 g/mol 이하, 또는 60,000 g/mol 이하, 또는 65,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [54] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 중량 평균 분자량(Mw)이 150,000 내지 350,000 g/mol이다. 보다 구체적으로, 상기 중량 평균 분자량은, 150,000 g/mol 이상, 또는 180,000 g/mol 이상, 또는 200,000 g/mol 이상, 또는 220,000 g/mol 이상, 또는 240,000 g/mol 이상, 또는 260,000 g/mol 이상, 또는 280,000 g/mol 이상, 또는 300,000 g/mol 이상, 또는 320,000 g/mol 이상, 또는 340,000 g/mol 이하, 또는 360,000 g/mol 이하, 또는 380,000 g/mol 이하, 또는 400,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [55] 상기와 같은 수 평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)의 범위를 가짐에 따라 본 발명의 폴리에틸렌은 보다 향상된 가교 특성을 나타낼 수 있다.
- [56] 본 발명에 있어서 수 평균 분자량(Mn), 및 중량 평균 분자량(Mw)은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정한다.
- [57] 구체적으로, 폴리에틸렌 샘플을 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 평가하였다. 평가 온도는 160°C이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 μL의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 측정하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.
- [58] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, ASTM D1238 규격에 따라 190°C의 온도 및 21.6 kg의 하중 하에서 측정된 용융 지수(MI_{21.6})가 1 내지 10 g/10min이다. 보다 구체적으로, 상기 용융 지수(MI_{21.6})는 1 g/10min 이상, 또는 1.2 g/10min 이상, 또는 1.4 g/10min 이상, 또는 2.0 g/10min 이상, 또는 2.5 g/10min 이상, 또는 3.0 g/10min 이상, 또는 3.5 g/10min 이상, 또는 4.0 g/10min 이상, 또는 4.5 g/10min 이상, 또는 5.0 g/10min 이상, 또는 5.5 g/10min 이상, 또는 6.0 g/10min 이상, 또는 6.5 g/10min 이상, 또는 7.0 g/10min 이상, 또는 7.5 g/10min 이하, 또는 8.0 g/10min 이하, 또는 8.5 g/10min 이하, 또는 9.0 g/10min 이하, 또는 9.5 g/10min 이하일 수 있다.
- [59] 상기와 같은 용융 지수(MI_{21.6})의 범위를 가짐에 따라 본 발명의 폴리에틸렌은

높은 가교 특성을 나타낼 수 있다.

- [60] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 가교 폴리에틸렌 파이프는, ISO 1167-1 의거하여 측정된 후프 응력(hoop stress)이 18.5 MPa 이상일 수 있다.
- [61] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따르면, 본 발명의 가교 폴리에틸렌 파이프는 후프 응력(hoop stress)이 18.5 MPa 이상, 또는 18.7 MPa 이상, 또는 18.7 MPa 이상이면서, 25 MPa 이하, 24 MPa 이하, 또는 22 MPa 이하일 수 있다.
- [62] 상기와 같이 본 발명의 가교 폴리에틸렌 파이프는 우수한 내압성을 가질 수 있다.
- [63] 본 발명의 가교 폴리에틸렌 파이프는 앞서 설명한 폴리에틸렌을 RAM 압출성형하여 제조된 것일 수 있다. 상기 RAM 압출성형은 균일하고 높은 압력이 요구되는 압출 성형분야에 이용되는 것으로, 스크류식 압출성형에 비하여 가교 폴리에틸렌 파이프 제조시 높은 분자량의 폴리에틸렌 수지를 가공할 수 있는 효과가 있다.
- [64] 상기 RAM 압출성형은 통상의 가교 폴리에틸렌 파이프 제조에 사용되는 방법에 의할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [65] 또한, 상기 가교 폴리에틸렌 파이프의 제조시, 본 발명의 폴리에틸렌과 함께 통상의 가교제, 산화방지제 등을 혼합하여 압출할 수 있다.
- [66] 상기 가교제로는 유기과산화물 가교제를 사용할 수 있으며, 상기 유기과산화물 가교제의 구체적인 예로는, DTBP(Di-t-butyl peroxide), 디큐밀 퍼옥사이드(Dicumyl peroxide), 디-t-아밀 퍼옥사이드(Di-t-amyl peroxide), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(2,5-Dimethyl- 2,5-di(t-butylperoxy)hexane) 등을 들 수 있으나 본 발명이 이에 제한되지 않는다. 또한 상기 가교제의 함유량은 특별히 한정되지 않으나 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여 0.4 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.
- [67] 상기 산화방지제로는 페놀계 산화방지제를 사용할 수 있으며, 상기 페놀계 산화방지제의 구체적인 예로는, IRGANOX 1076, IRGANOX 1010, BHT, songnox 1076 등을 들 수 있으나 본 발명이 이에 제한되지 않는다. 또한 상기 산화방지제의 함유량은 특별히 한정되지 않으나 폴리에틸렌 100 중량부에 대하여 0.1 내지 0.6 중량부로 포함될 수 있다.
- [68] 또한, 상기 가교 파이프는 PE-Xa 파이프일 수 있다.
- [69] 한편, 상기와 같은 물성적 특징을 갖는 발명의 일 구현예에 따른 폴리에틸렌은, 촉매 활성 성분으로 특정 메탈로센 화합물의 존재 하에, 에틸렌 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [70] 보다 구체적으로 본 발명의 에틸렌은 이에 한정되는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물을 포함하며, 상기 제 1 메탈로센 화합물 대 제 2 메탈로센 화합물의 몰비는 20:1 내지 5:1인 혼성 메탈로센 촉매의 존재 하에, 에틸렌 단량체를 중합하여 제조될 수 있다.

[71] [화학식 1]

[72]



[73] 상기 화학식 1에서,

[74] Q_1 및 Q_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20의 알콕시알킬기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이고;

[75] B는 탄소, 실리콘, 또는 게르마늄이고;

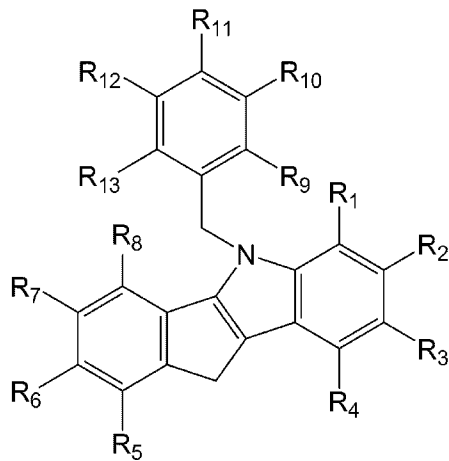
[76] M_1 은 4족 전이금속이며;

[77] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C2 내지 C10의 알케닐기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이고;

[78] C_1 및 C_2 는 중 하나는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b로 표시되고, C_1 및 C_2 는 중 나머지 하나는 하기 화학식 2c로 표시되며;

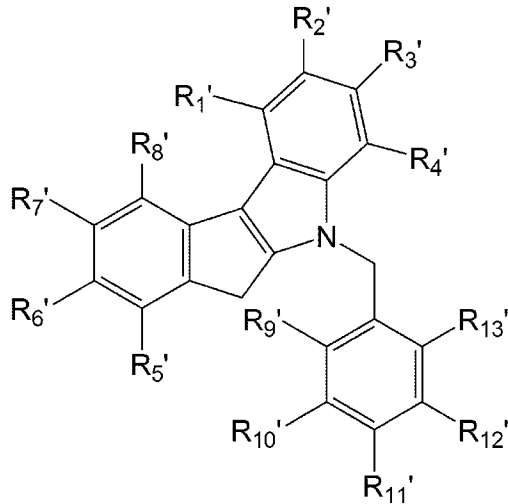
[79] [화학식 2a]

[80]



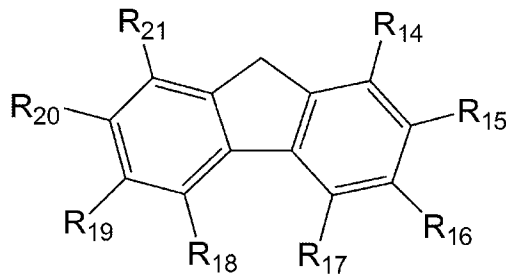
[81] [화학식 2b]

[82]



[83] [화학식 2c]

[84]

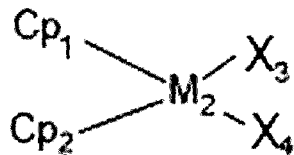


[85] 상기 화학식 2a, 2b, 및 2c에서,

[86] R_1 내지 R_{21} 및 R_1' 내지 R_{13}' 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, C1 내지 C20의 할로 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C1 내지 C20의 알킬실릴기, C1 내지 C20의 실릴알킬기, C1 내지 C20의 알콕시실릴기, C1 내지 C20의 알콕시기, C6 내지 C20의 아릴기, C7 내지 C20의 알킬아릴기, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬기이며, 단, R_9 내지 R_{13} 및 R_9' 내지 R_{13}' 중 하나 이상은 C1 내지 C20의 할로 알킬기이고,

[87] [화학식 3]

[88]



[89] 상기 화학식 3에서,

[90] M_2 는 4족 전이금속이고;

[91] Cp_1 및 Cp_2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐, 인데닐, 4,5,6,7-테트라하이드로-1-인데닐 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고리 화합물이고, 상기 고리 화합물의 하나 이상의 수소는 각각 독립적으로 C1 내지 20의 알킬, C1 내지 C20의 알콕시, C2 내지 C20의 알콕시알킬, C6 내지 C20의 아릴, C7 내지 C20의 알킬아릴, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬중 어느 하나의 치환기로 치환될 수 있고;

- [92] X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 할로젠, C1 내지 C20의 알킬, C2 내지 C10의 알케닐, C6 내지 C20의 아릴, C7 내지 C20의 알킬아릴, 또는 C7 내지 C20의 아릴알킬이다.
- [93] 상기 화학식 1 및 2의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [94] 상기 C1 내지 C20의 알킬기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함하고, 구체적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [95] 상기 C2 내지 C20의 알케닐기로는 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 포함하고, 구체적으로 알릴기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [96] 상기 C6 내지 C20의 아릴기로는 단환 또는 축합환의 아릴기를 포함하고, 구체적으로 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페난트레닐기, 플루오레닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [97] 상기 C1 내지 C20의 알콕시기로는 메톡시기, 에톡시기, 페닐옥시기, 시클로헥실옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [98] 상기 C2 내지 C20의 알콕시알킬기는 상술한 바와 같은 알킬기의 1개 이상의 수소가 알콕시기로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, iso-프로폭시메틸기, iso-프로폭시에틸기, iso-프로폭시헥실기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시에틸기, tert-부톡시헥실기 등의 알콕시알킬기; 또는 페녹시헥실기 등의 아릴옥시알킬기를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [99] 상기 C1 내지 C20의 알킬실릴기 또는 C1 내지 C20의 알콕시실릴기는 $-\text{SiH}_3$ 의 1 내지 3개의 수소가 1 내지 3개의 상술한 바와 같은 알킬기 또는 알콕시기로 치환된 작용기이며, 구체적으로 메틸실릴기, 다이메틸실릴기, 트라이메틸실릴기, 다이메틸에틸실릴기, 다이에틸메틸실릴기 또는 다이메틸프로필실릴기 등의 알킬실릴기; 메톡시실릴기, 다이메톡시실릴기, 트라이메톡시실릴기 또는 다이메톡시에톡시실릴기 등의 알콕시실릴기; 메톡시다이메틸실릴기, 다이에톡시메틸실릴기 또는 다이메톡시프로필실릴기 등의 알콕시알킬실릴기를 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [100] 상기 C1 내지 C20의 실릴알킬기는 상술한 바와 같은 알킬기의 1 이상의 수소가 실릴기로 치환된 작용기이며, 구체적으로 $-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$, 메틸실릴메틸기 또는 다이메틸에톡시실릴프로필기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [101] 상기 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.
- [102] 상술한 치환기들은 목적하는 효과와 동일 내지 유사한 효과를 발휘하는 범위 내에서 임의적으로 하이드록시기; 할로젠; 알킬기 또는 알케닐기, 아릴기, 알콕시기; 14족 내지 16족의 헤테로 원자들 중 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 알킬기 또는 알케닐기, 아릴기, 알콕시기; 실릴기; 알킬실릴기 또는

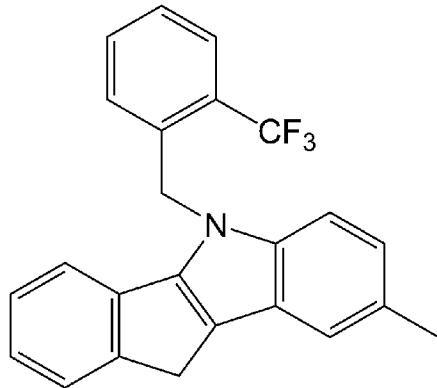
알콕시실릴기; 포스파인기; 포스파이드기; 술포네이트기; 및 술포기로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

- [103] 상기 4족 전이금속으로는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf) 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [104] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2a, 2b, 및 2c의 R₁ 내지 R₂₁ 및 R₁' 내지 R₁₃'은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, 또는 C1 내지 C20의 할로 알킬기일 수 있으며, R₉ 내지 R₁₃ 및 R₉' 내지 R₁₃' 중 하나 이상은 C1 내지 C20의 할로 알킬기일 수 있다.
- [105] 보다 구체적으로, R₁ 내지 R₂₁ 및 R₁' 내지 R₁₃'은 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 또는 플루오로알킬기이며, R₉ 내지 R₁₃ 및 R₉' 내지 R₁₃' 중 하나 이상은 플루오로알킬기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [106] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 Q₁ 및 Q₂은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C20의 알킬기, 또는 C2 내지 C20의 알콕시알킬기일 수 있다.
- [107] 보다 구체적으로, Q₁ 및 Q₂은 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 메톡시메틸기, tert-부톡시메틸기, tert-부톡시헥실기, 1-에톡시에틸기, 1-메틸-1-메톡시에틸기, 테트라하이드로피라닐기, 또는 테트라하이드로푸라닐기일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [108] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 B는 실리콘인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [109] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠, 또는 C1 내지 C20의 알킬기일 수 있다.
- [110] 상기 화학식 1의 제 1 메탈로센 화합물은 인데노 인돌(indeno indole) 유도체와 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene) 유도체가 브릿지에 의해 비대칭적으로 가교된 구조를 형성하며, 리간드 구조에 루이스 염기로 작용할 수 있는 비공유 전자쌍을 가짐으로써 담체의 루이스 산 특성을 지니는 표면에 담지되어 담지 시에도 높은 중합 활성을 나타낸다. 또한 전자적으로 풍부한 인데노 인돌기 및 사이클로펜타디엔기를 포함함에 따라 활성이 높고, 적절한 입체 장애와 리간드의 전자적인 효과로 인해 우수한 공중합성 및 높은 활성이 유지된다. 또한 인데노인돌 유도체의 질소 원자가 자라나는 고분자 사슬의 beta-hydrogen을 수소결합에 의해 안정화시켜 beta-hydrogen elimination을 억제하여 초고분자량의 폴리올레핀을 중합할 수 있다.
- [111] 특히, 본 발명의 상기 화학식 1의 제 1 메탈로센 화합물에서 R₉ 내지 R₁₃ 및 R₉' 내지 R₁₃' 중 하나 이상은 C1 내지 C20의 할로알킬기를 포함하는 것이다. 또한, 다른 플루오린(fluorine) 외의 할로젠 원소를 포함하는 할로알킬기 또한 beta-hydrogen과 상호 작용할 수는 있겠지만 수소는 질소, 산소, 플루오린과 같은

높은 전자음성 원자(highly electronegative atom)과 수소 결합(hydrogen bond)를 형성한다. 모든 할로알킬기가 beta-H와 수소결합을 형성하는 것은 아니다. 할로알킬기를 포함해서 beta-H와 수소결합을 형성하는 것이 아니라, 플루오린 치환체를 도입하여 나타나는 효과이다. 예컨대, 플루오로알킬기, 즉 CF₃ 등을 들 수 있으며, 이는 인데노인돌 유도체의 질소 원자와 같은 작용을 하여 자라나는 고분자 사슬의 beta-hydrogen을 수소결합에 의해 안정화시켜 beta-hydrogen elimination을 더욱 억제하며 초고분자량의 폴리올레핀 중합을 좀더 효과적으로 달성할 수 있다. 즉, 인데노인돌(indeno indole) 유도체와 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene) 유도체가 브릿지에 의해 비대칭적으로 가교된 촉매의 기본 골격은 유지하며, 보다 더 강력한 hydrogen bond acceptor인 CF₃ 등의 치환체를 도입하여 수소결합에 의해 beta-hydrogen을 안정화시켜 beta-hydrogen elimination을 억제하는 작용을 높여 초고분자량 폴리올레핀을 중합할 수 있도록 한 것이다.

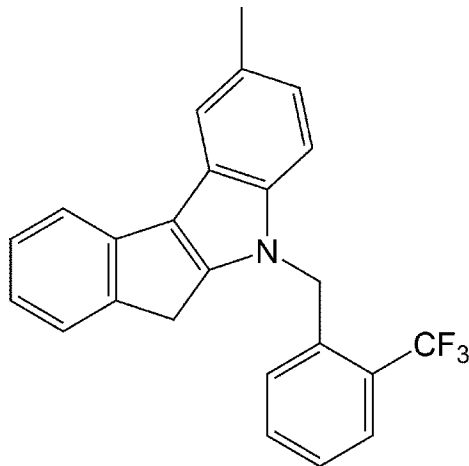
[112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2a로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식으로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

[113]



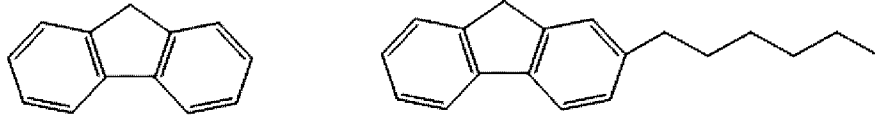
[114] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2b로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식으로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

[115]

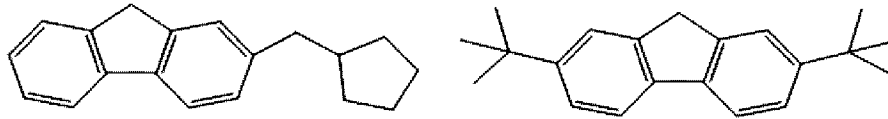


[116] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2c로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 본 발명이 이에만 한정되는 것은 아니다.

[117]



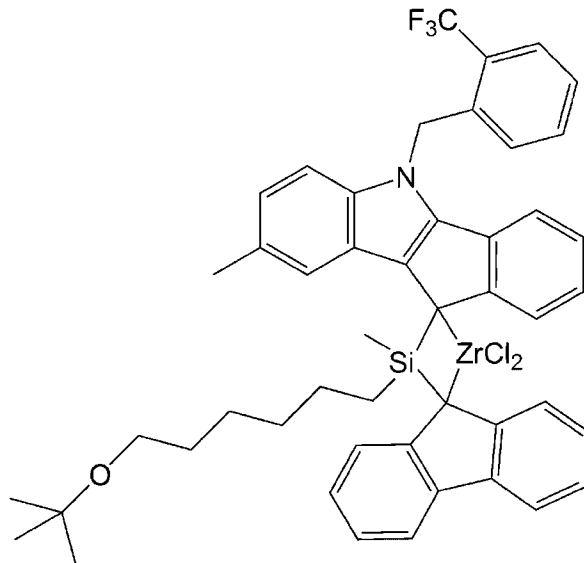
[118]



[119] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다:

[120] [화학식 1-1]

[121]



[122] 상기 제 1 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.

[123] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 3의 Cp_1 및 Cp_2 는 각각 독립적으로 사이클로펜타디에닐, 또는 인데닐일 수 있으며, 상기 사이클로펜타디에닐, 또는 인데닐의 하나 이상의 수소는 각각 독립적으로 C1 내지 C20의 알킬, 또는 C2 내지 C20의 알콕시알킬 중 어느 하나의 치환기로 치환될 수 있다.

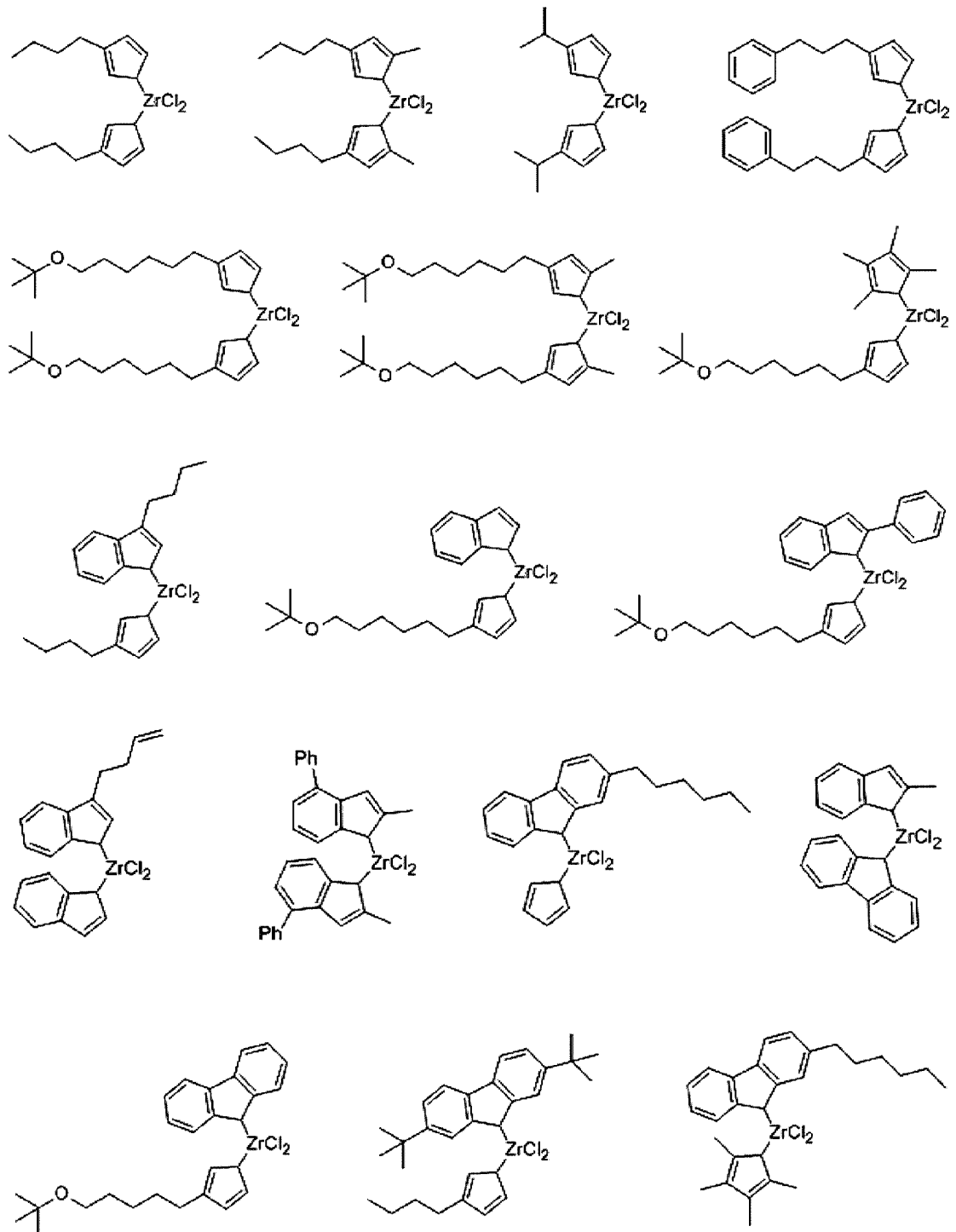
[124] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 3의 M_2 는 지르코늄(Zr)인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[125] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 3의 X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 할로젠, 또는 C1 내지 C20의 알킬기일 수 있다.

[126] 상기 화학식 3으로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물로는 예를 들어 하기 구조식들 중 하나로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은

아니다.

[127]

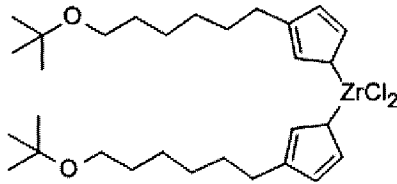


[128]

[129] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물은 하기 화학식 3-1로 표시되는 것이 더 바람직할 수 있다:

[130] [화학식 3-1]

[131]



- [132] 상기 화학식 3으로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물은 공지의 반응들을 응용하여 합성될 수 있으며, 보다 상세한 합성 방법은 실시예를 참고할 수 있다.
- [133] 본 발명의 일 구현예에 따른 혼성 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물은 주로 고분자량 폴리에틸렌을 발현하는데 기여하고, 상기 화학식 3으로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물은 주로 분자량 분포가 좁은 저분자량 폴리에틸렌을 발현하는데 기여할 수 있다.
- [134] 본 발명의 일 구현예에 따른 혼성 메탈로센 촉매는 이와 같이 분자량 분포가 가 좁은 저분자량 발현의 메탈로센 화합물과, 고분자량 발현의 메탈로센 화합물을 함께 사용하여 혼성 메탈로센 촉매로서 사용함으로써, 상술한 본 발명의 폴리에틸렌을 중합하기에 유리하다.
- [135] 이러한 본 발명의 혼성 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물 대 상기 화학식 3으로 표시되는 제 2 메탈로센 화합물의 몰비 20:1 내지 5:1, 또는 18:1 내지 7:1, 또는 15:1 내지 8:1일 수 있다. 이때, 상기 제 1 및 제 2 메탈로센 화합물의 몰비가 20:1을 초과하여 상기 제 1 메탈로센 화합물이 너무 많으면, 밀도가 낮아져서 파이프 내압 특성이 낮아질 수가 있고, 상기 몰비가 5:1 미만으로 상기 제 1 메탈로센 화합물이 너무 적게 포함되면 가공 속도가 늦을 수 있다. 따라서, 이러한 관점에서 상기 제 1 및 제 2 메탈로센 화합물의 몰비는 상술한 범위가 바람직할 수 있다.
- [136] 본 발명에서 사용되는 혼성 메탈로센 촉매는 상기 화학식 1로 표시되는 제 1 메탈로센 화합물의 1종 이상, 및 상기 화학식 3으로 제 2 메탈로센 화합물의 1종 이상을 조촉매 화합물과 함께 담체에 담지한 것일 수 있다.
- [137] 본 발명에 따른 혼성 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 메탈로센 화합물을 활성화하기 위하여 담체에 함께 담지되는 조촉매로는 13족 금속을 포함하는 유기 금속 화합물로서, 일반적인 메탈로센 촉매 하에 올레핀을 중합할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [138] 구체적으로, 상기 조촉매 화합물은 하기 화학식 4의 알루미늄 함유 제 1 조촉매, 및 하기 화학식 5의 보레이트계 제 2 조촉매 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [139] [화학식 4]
- [140] $-[Al(R_a)-O-]_k-$
- [141] 화학식 4에서, R_a 는 각각 독립적으로 할로젠, 할로젠 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고, k 는 2 이상의 정수이고,

[142] [화학식 5]

[143] $T + [BG_4]^-$

[144] 화학식 5에서, T⁺은 +1가의 다원자 이온이고, B는 +3 산화 상태의 붕소이고, G는 각각 독립적으로 하이드라이드, 디알킬아미도, 할라이드, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 하이드로카빌, 할로카빌 및 할로-치환된 하이드로카빌로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 G는 20개 이하의 탄소를 가지나, 단 하나 이하의 위치에서 G는 할라이드이다.

[145] 이러한 제 1 및 제 2 조촉매의 사용에 의해 중합 활성이 보다 향상될 수 있다.

[146] 상기 화학식 4의 제 1 조촉매는 선형, 원형 또는 망상형으로 반복단위가 결합된 알킬알루미늄옥산계 화합물로 될 수 있고, 이러한 제 1 조촉매의 구체적인 예로는, 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산 또는 부틸알루미늄옥산 등을 들 수 있다.

[147] 또한, 상기 화학식 5의 제 2 조촉매는 삼치환된 암모늄염, 또는 디알킬 암모늄염, 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물로 될 수 있다. 이러한 제 2 조촉매의 구체적인 예로는, 트리메탈암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, 트리에틸암모늄 테트라페닐보레이트, 트리프로필암모늄 테트라페닐보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라페닐보레이트, 메틸테트라데사이클로옥타데실암모늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라페닐보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라페닐보레이트, 트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타페닐)보레이트, 메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리(2급-부틸)암모늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리메틸암모늄테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리에틸암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리프로필암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, 디메틸(t-부틸)암모늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트, N,N-디에틸아닐늄 테트라키스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 또는

N,N-디메틸-(2,4,6-트리메틸아닐늄)테트라키스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디테트라데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 디사이클로헥실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 디알킬암모늄염 형태의 보레이트계 화합물; 또는 트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 또는 트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등의 삼치환된 포스포늄염 형태의 보레이트계 화합물 등을 들 수 있다.

- [148] 본 발명에 따른 메탈로센 촉매에 있어서, 제 1 및 제 2 메탈로센 화합물에 포함되는 전체 전이금속 대 담체의 질량비는 1:10 내지 1:1,000 일 수 있다. 상기 질량비로 담체 및 메탈로센 화합물을 포함할 때, 최적의 형상을 나타낼 수 있다. 또한, 조촉매 화합물 대 담체의 질량비는 1:1 내지 1:100 일 수 있다.
- [149] 본 발명에 따른 메탈로센 촉매에 있어서, 상기 담체로는 표면에 하이드록시기를 함유하는 담체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 건조되어 표면에 수분이 제거된, 반응성이 큰 하이드록시기와 실록산기를 가지고 있는 담체를 사용할 수 있다.
- [150] 예컨대, 고온에서 건조된 실리카, 실리카-알루미나, 및 실리카-마그네시아 등이 사용될 수 있고, 이들은 통상적으로 Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 , 및 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 등의 산화물, 탄산염, 황산염, 및 질산염 성분을 함유할 수 있다.
- [151] 상기 담체의 건조 온도는 200 내지 800°C가 바람직하고, 300 내지 600°C가 더욱 바람직하며, 300 내지 400°C가 가장 바람직하다. 상기 담체의 건조 온도가 200°C 미만인 경우 수분이 너무 많아서 표면의 수분과 조촉매가 반응하게 되고, 800°C를 초과하는 경우에는 담체 표면의 기공들이 합쳐지면서 표면적이 줄어들며, 또한 표면에 하이드록시기가 많이 없어지고 실록산기만 남게 되어 조촉매와의 반응자리가 감소하기 때문에 바람직하지 않다.
- [152] 상기 담체 표면의 하이드록시기 양은 0.1 내지 10 mmol/g이 바람직하며, 0.5 내지 5 mmol/g일 때 더욱 바람직하다. 상기 담체 표면에 있는 하이드록시기의 양은 담체의 제조방법 및 조건 또는 건조 조건, 예컨대 온도, 시간, 진공 또는 스프레이 건조 등에 의해 조절할 수 있다.
- [153] 상기 하이드록시기의 양이 0.1 mmol/g 미만이면 조촉매와의 반응자리가 적고, 10 mmol/g을 초과하면 담체 입자 표면에 존재하는 하이드록시기 이외에 수분에서 기인한 것일 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [154] 한편, 본 발명에 따른 폴리에틸렌은, 상술한 혼성 메탈로센 촉매의 존재 하에서, 에틸렌 단량체를 중합시킴으로써 제조할 수 있다.
- [155] 또는 본 발명의 일 구현예에 따르면, 에틸렌 단량체와 함께 다른 올레핀계 공단량체를 함께 공중합하여 제조할 수 있다.

- [156] 상기 올레핀계 단량체의 구체적인 예로는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 혼합하여 공중합할 수 있다.
- [157] 상기 폴리에틸렌이 에틸렌/알파올레핀 공중합체인 경우에 있어서, 상기 공단량체인 알파올레핀의 함량은 특별히 제한되는 것은 아니며, 폴리에틸렌의 용도, 목적 등에 따라 적절하게 선택할 수 있다.
- [158] 상기 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기를 이용하여 중합하여 진행할 수 있다.
- [159] 그리고, 상기 중합 온도는 약 25 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 25 내지 약 200°C, 보다 바람직하게는 약 50 내지 약 150°C일 수 있다. 또한, 중합 압력은 약 1 내지 약 100 Kgf/cm², 바람직하게는 약 1 내지 약 50 Kgf/cm², 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 30 Kgf/cm²일 수 있다.
- [160] 상기 메탈로센 촉매는 탄소수 5 내지 12의 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 및 이들의 이성질체와 톨루엔, 벤젠과 같은 방향족 탄화수소 용매, 디클로로메탄, 클로로벤젠과 같은 염소원자로 치환된 탄화수소 용매 등에 용해하거나 희석하여 주입할 수 있다. 여기에 사용되는 용매는 소량의 알킬 알루미늄 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등을 제거하여 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매를 더 사용하여 실시하는 것도 가능하다.
- [161] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

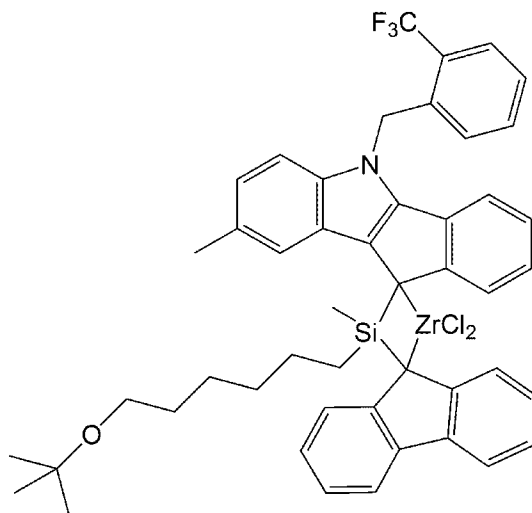
[162]

[163] <실시예>

[164] <메탈로센 화합물의 합성 실시예>

[165] 합성예 1: 제 1 메탈로센 화합물의 합성

[166]



[167] 1-1 리간드 화합물의 제조

- [168] 8-methyl-5-(2-(trifluoromethyl)benzyl)-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole 2.9 g(7.4 mmol)을 100 mL의 Hexane과 2 mL(16.8 mmol)의 MTBE (methyl tertiary butyl ether)에 녹여 2.5 M n-BuLi Hexane 용액 3.2 mL(8.1 mmol)을 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 다른 250 mL 쉬링크 플라스크(schlenk flask)에 (6-tert-butoxyhexyl)dichloro(methyl)silane 2 g(7.4 mmol)를 hexane 50 mL에 녹인 후, dry ice/acetone bath에서 적가하여 8-methyl-5-(2-(trifluoromethyl)benzyl)-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole의 lithiated slurry를 cannula를 통해 dropwise 적가하였다. 주입이 끝나 혼합물은 상온으로 천천히 올린 후 상온에서 밤새 교반하였다. 이와 동시에 fluorene 1.2 g(7.4 mmol) 또한 THF 100 mL에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 3.2 mL(8.1 mmol)를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다.
- [169] 8-methyl-5-(2-(trifluoromethyl)benzyl)-5,10-dihydroindeno[1,2-b]indole과 (6-(tert-butoxy)hexyl)dichloro(methyl)silane과의 반응 용액(Si 용액)을 NMR 샘플링하여 반응 완료를 확인하였다.
- [170] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.74-6.49 (11H, m), 5.87 (2H, s), 4.05 (1H, d), 3.32 (2H, m), 3.49 (3H, s), 1.50-1.25(8H, m), 1.15 (9H, s), 0.50 (2H, m), 0.17 (3H, d)
- [171] 앞서 합성 확인한 후, 상기 Si 용액에 fluorene의 lithiated solution을 dry ice/acetone bath에서 천천히 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 후 ether/water로 추출(extraction)하여 유기층의 잔류수분을 MgSO_4 로 제거 후, 진공 감압 조건에서 용매를 제거하여 오일상의 리간드 화합물 5.5 g(7.4 mmol)을 얻었으며, ^1H -NMR에서 확인할 수 있었다.
- [172] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.89-6.53 (19H, m), 5.82 (2H, s), 4.26 (1H, d), 4.14-4.10 (1H, m), 3.19 (3H, s), 2.40 (3H, m), 1.35-1.21 (6H, m), 1.14 (9H, s), 0.97-0.9 (4H, m), -0.34 (3H, t).
- [173]
- [174] **1-2 메탈로센 화합물의 제조**
- [175] 상기 1-1에서 합성한 리간드 화합물 5.4 g (Mw 742.00, 7.4 mmol)을 톨루엔 80 mL, MTBE 3 mL(25.2 mmol)에 녹여 2.5 M n-BuLi hexane solution 7.1 mL(17.8 mmol)를 dry ice/acetone bath에서 적가하여 상온에서 밤새 교반하였다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 3.0 g(8.0 mmol)를 톨루엔 80 mL를 넣어 슬러리로 준비하였다. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 의 80 mL 톨루엔 슬러리를 dry ice/acetone bath에서 리간드-Li 용액을 transfer하여 상온에서 밤새 교반하였다.
- [176] 반응 혼합물을 필터하여 LiCl 을 제거한 뒤, 여과액(filtrate)의 톨루엔을 진공 건조하여 제거한 후 헥산 100 mL을 넣고 1 시간 동안 sonication하였다. 이를 필터하여 여과된 고체(filtered solid)인 자주색의 메탈로센 화합물 3.5 g (yield 52 mol%)을 얻었다.
- [177] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.90-6.69 (9H, m), 5.67 (2H, s), 3.37 (2H, m), 2.56 (3H,s), 2.13-1.51 (11H, m), 1.17 (9H, s).

[178]

[179] 합성예 2: 제 2 메탈로센 화합물의 합성[180] $[t\text{Bu-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 의 제조[181] 6-클로로헥사놀(6-chlorohexanol)을 사용하여 문헌(Tetrahedron Lett. 2951 (1988))에 제시된 방법으로 $t\text{-Butyl-O-(CH}_2)_6\text{-Cl}$ 을 제조하고, 여기에 NaCp를 반응시켜 $t\text{-Butyl-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_5$ 를 얻었다(수율 60%, b.p. 80°C / 0.1 mmHg).[182] 또한, -78°C에서 $t\text{-Butyl-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_5$ 를 THF에 녹이고, 노말 부틸리튬(n-BuLi)을 천천히 가한 후, 실온으로 승온시킨 후, 8시간 반응시켰다. 그 용액을 다시 -78°C에서 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (1.70g, 4.50mmol)/THF(30ml)의 서스펜션(suspension) 용액에 기 합성된 리튬염(lithium salt) 용액을 천천히 가하고 실온에서 6시간 동안 더 반응시켰다.[183] 모든 휘발성 물질을 진공 건조하고, 얻어진 오일성 액체 물질에 헥산(hexane) 용매를 가하여 걸러내었다. 걸러낸 용액을 진공 건조한 후, 헥산을 가해 저온(-20°C)에서 침전물을 유도하였다. 얻어진 침전물을 저온에서 걸러내어 흰색 고체 형태의 $[t\text{Bu-O-(CH}_2)_6\text{-C}_5\text{H}_4]_2\text{ZrCl}_2$ 화합물을 얻었다(수율 92%).[184] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.28 (t, J = 2.6 Hz, 2 H), 6.19 (t, J = 2.6 Hz, 2 H), 3.31 (t, 6.6 Hz, 2 H), 2.62 (t, J = 8 Hz), 1.7 - 1.3 (m, 8 H), 1.17 (s, 9 H).[185] $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 135.09, 116.66, 112.28, 72.42, 61.52, 30.66, 30.61, 30.14, 29.18, 27.58, 26.00.

[186]

[187] <혼성 담지 촉매의 제조 실시예>

[188] 제조예 1

[189] 20 L sus 고압 반응기에 톨루엔 용액 5.0 kg을 넣고 반응기 온도를 40°C로 유지하였다. 600°C의 온도에서 12 시간 동안 진공을 가해 탈수시킨 실리카(Grace Davison사 제조, SP948) 1000 g을 반응기에 투입하고 실리카를 충분히 분산시킨 후, 합성예 1의 제 1 메탈로센 화합물 495 g을 톨루엔에 녹여 투입하고 40°C에서 200 rpm으로 2 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 이후 교반을 중지하고 30분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다.

[190] 반응기에 톨루엔 2.5 kg을 투입하고, 10 wt% 메틸알루미늄옥산(MAO)/톨루엔 용액 9.4 kg을 투입한 후, 40°C에서 200 rpm으로 12 시간 동안 교반하였다. 반응 후, 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다. 톨루엔 3.0 kg을 투입하고 10 분 동안 교반한 다음, 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 톨루엔 용액을 디캔테이션하였다.

[191] 반응기에 톨루엔 3.0 kg을 투입하고, 합성예 2의 제 2 메탈로센 화합물 28g을 톨루엔 용액 1 L에 녹여 반응기에 투입하고, 40°C에서 200 rpm으로 2 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응기 온도를 상온으로 낮춘 후, 교반을 중지하고 30 분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다.

[192] 반응기에 톨루엔 2.0 kg을 투입하고 10 분 동안 교반한 후, 교반을 중지하고 30

분 동안 세틀링하고 반응 용액을 디캔테이션하였다.

[193] 반응기에 핵산 3.0 kg을 투입하고 핵산 슬러리를 필터 드라이로 이송하고 핵산 용액을 필터하였다. 40 °C에서 4 시간 동안 감압 하에 건조하여 1 kg-SiO₂ 혼성 담지 촉매(제1메탈로센 화합물 대 제2메탈로센 화합물의 몰비는 10:1)를 제조하였다.

[194]

[195] **제조예 2**

[196] 제조예 1에서, 제1메탈로센 화합물 대 제2메탈로센 화합물의 몰비가 13:1이 되도록 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 혼성 담지 촉매를 제조하였다.

[197]

[198] **제조예 3**

[199] 제조예 1에서, 제1메탈로센 화합물 대 제2메탈로센 화합물의 몰비가 8:1이 되도록 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 혼성 담지 촉매를 제조하였다.

[200]

[201] **비교 제조예 1**

[202] 제조예 1에서, 제1메탈로센 화합물 대 제2메탈로센 화합물의 몰비가 4:1이 되도록 한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 혼성 담지 촉매를 제조하였다.

[203]

[204] **<폴리에틸렌 중합 및 가교 폴리에틸렌 파이프 제조 실시예>**

[205] **실시예 1**

[206] 상기 제조예 1에서 제조된 담지 촉매를 단일 슬러리 중합 공정에 투입하여 고밀도 폴리에틸렌을 제조하였다.

[207] 먼저, 100 m³ 용량의 반응기에 핵산 25 ton/hr, 에틸렌 10 ton/hr, 수소 20ppm(에틸렌 대비), 트리에틸알루미늄(TEAL) 10 kg/hr의 유량으로 각각 주입되고, 또한 제조예 1에 따른 혼성 담지 메탈로센 촉매가 0.5 kg/hr로 주입되었다. 이에, 상기 에틸렌은 반응기 온도 82 °C, 압력은 7.0 kg/cm² 내지 7.5 kg/cm²에서 핵산 슬러리 상태로 연속 반응시킨 다음, 용매 제거 및 드라이 공정을 거쳐 분말 형태의 폴리에틸렌을 제조하였다.

[208] 제조된 폴리에틸렌 100 g에 산화방지제로 n-Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate (상품명 Irganox 1076, BASF제조) 0.3 g 및 가교제로 Di-tert-butyl peroxide (상품명 Trigonox B, Akzo nobel 제조) 0.6 g 를 배합하고, Henschell Mixer(RPM 400, mixing time 15min, Mix temp <40°C)를 이용하여 분산시켰다.

[209] 이후 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하기 위하여 Ram type 압출기로 압출하였다. 이때, 압출기의 Pipe diameter는 20mm, Thickness는 1.9mm이고,

파이프 압출 시 선속은 2.2m/min으로 진행하였다. 온도 조건은 Body 130°C, Adaptor 180 °C, Die - 240°C으로 하였다.

[210]

[211] **실시예 2**

[212] 제조예 2의 혼성 담지 촉매를 사용하고, 폴리에틸렌 중합시 수소 투입량을 50ppm(에틸렌 대비)으로 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 이용하여 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하였다.

[213]

[214] **실시예 3**

[215] 제조예 2의 혼성 담지 촉매를 사용하고, 폴리에틸렌 중합시 수소 투입량을 30ppm(에틸렌 대비)으로 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 이용하여 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하였다.

[216]

[217] **실시예 4**

[218] 제조예 3의 혼성 담지 촉매를 사용하고, 폴리에틸렌 중합시 수소 투입량을 30ppm(에틸렌 대비)으로 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 이용하여 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하였다.

[219]

[220] **실시예 5**

[221] 폴리에틸렌 중합시 수소 투입량을 30ppm으로 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 이용하여 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하였다.

[222]

[223] **비교예 1**

[224] 비교 제조예 1의 혼성 담지 촉매를 사용하고, 폴리에틸렌 중합시 수소 투입량을 100ppm(에틸렌 대비)으로 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 이용하여 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하였다.

[225]

[226] **비교예 2**

[227] 비교 제조예 1의 혼성 담지 촉매를 사용하고, 폴리에틸렌 중합시 수소 투입량을 30ppm(에틸렌 대비)으로 한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리에틸렌을 제조하고, 이를 이용하여 가교 폴리에틸렌 파이프를 제조하였다.

[228]

[229] **<실험예>**

[230] **물성 평가**

[231] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리에틸렌 및 가교 폴리에틸렌 파이프에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하였다.

[232]

- [233] (1) 95°C에서의 저장 탄성률(storage modulus, E'):
- [234] 실시예 및 비교예에서 제조한 파이프를 가로 3mm, 세로 3mm의 사각 시편으로 재단하였다. 재단한 시편을 25°C의 시작 온도에서 5°C/min의 승온 속도로 250°C까지 승온시키며 0.1%의 변형률(strain), 1Hz의 Frequency로 인장방향으로 진동(oscillation)하여 DMA(Dynamic mechanical analyzer)를 이용하여 저장 탄성률을 측정하였다.
- [235]
- [236] (2) 가교도: KS M ISO 10147에 따라 측정하였다.
- [237]
- [238] (3) 분자량 분포(MWD, polydispersity index), GPC 커브: 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, Waters사 제조)를 이용하여 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)을 측정하였고, 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나누어 분자량 분포(PDI)를 계산하였다.
- [239] 구체적으로, 폴리에틸렌 샘플을 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 평가하였다. 평가 온도는 160°C 이며, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하였으며 유속은 1mL/min의 속도로 측정하였다. 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200 µL 의 양으로 공급하였다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn 의 값을 측정하였다. 폴리스티렌 표준품의 분자량은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.
- [240]
- [241] (4) Log Mw (≥ 5.5): 상기 (3)에서 측정한 GPC 커브 그래프를 통해 전체 GPC 커브 그래프의 전체 면적(적분값)에 대하여 Log Mw 값이 5.5 이상인 영역의 적분값의 비율로 계산하였다.
- [242]
- [243] (5) 단기 내압 특성(hoop stress)
- [244] 상온(25°C) 조건에서 승압하여 5분 이내에 Ductile failure가 발생하는 압력을 측정하여 Hoop stress로 계산하였다. 이 때 Ductile failure가 발생하는 Hoop stress를 찾기 위해 내압 Test 방법은 ISO 1167-1 의거하여 진행하였다.
- [245]
- [246] (6) Melt Index (MI_{21.6}): 가교화 이전의 폴리에틸렌에 대하여 ASTM D1238 (조건 E, 190 °C, 21.6kg 하중) 규격에 따라 측정하였다.
- [247]
- [248]

[표1]

가교 폴리에틸렌 파이프	폴리에틸렌의 MI _{21.6} (g/10min)	저장 탄성률(MPa)	가교도(%)	분자량 분포	Log Mw(≥5.5)(%)	단기 내압 특성
실시예 1	2.08	106.0	89.3	4.00	20.17	18.9
실시예 2	2.41	104.5	80.8	4.78	21.35	20.1
실시예 3	2.09	107.9	86.8	3.90	21.15	19.6
실시예 4	2.89	113.0	80.0	4.24	19.09	19.7
실시예 5	2.54	102.9	85.2	3.80	19.43	18.8
비교예 1	4.71	96.8	91.8	3.28	17.43	18.2
비교예 2	2.59	98.3	93.5	3.61	16.70	18.3

[249] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 가교 폴리에틸렌 파이프는, 분자량 분포(PDI, Mw/Mn)가 3.7 내지 4.8이고 Log Mw 값이 5.5 이상인 영역의 적분값이 전체 적분값에 대하여 18 내지 23%인 폴리에틸렌을 이용하여 가교화한 것으로, 95°C에서의 저장 탄성률이 100 내지 115 MPa이고, 가교도가 80 내지 90%인 범위를 만족하였다. 이에 따라 실시예 1 내지 5의 가교 폴리에틸렌 파이프는 단기 내압성이 우수한 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, ISO9080에 따라 측정된 장기 내구성도 합격(pass) 수준으로 우수하였다.

[250] 반면, 본 발명의 조건을 만족하지 않는 비교예 1 내지 4의 가교 폴리에틸렌 파이프는, 실시예들에 비하여 열화된 장기 내구성과 단기 내압성을 나타내었다.

[251]

[252]

청구범위

- [청구항 1] 폴리에틸렌 및 가교제의 가교 반응에 의해 제조되며,
진동 주파수 1Hz, 변형률(strain) 0.1%의 조건 하에서 동적 점탄성을 측정했을 때 95°C에서의 저장 탄성률(storage modulus, E')이 100 내지 115 MPa ; 및
KS M ISO 10147에 따라 측정한 가교도가 80 내지 90%;
를 만족하는 가교 폴리에틸렌 파이프(crosslinked polyethylene pipe).
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌은 x 축이 $\log M_w$ 이고 y 축이 $dw/d\log M_w$ 인 GPC 커브 그래프에서 Log M_w 값이 5.5 이상인 영역의 적분값이 전체 적분값에 대하여 18 내지 23%인,
가교 폴리에틸렌 파이프.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌은 분자량 분포(PDI, M_w/M_n)가 3.7 내지 4.8인,
가교 폴리에틸렌 파이프.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌은 ASTM D792에 따라 측정한 밀도가 0.940 g/cm^3 이상 0.960 g/cm^3 이하인,
가교 폴리에틸렌 파이프.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌은 ASTM D1238 규격에 따라 190 °C의 온도 및 21.6 kg의 하중 하에서 측정된 용융 지수(MI_{21.6})가 1 내지 10 g/10min인,
가교 폴리에틸렌 파이프.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 가교제는 DTBP(Di-t-butyl peroxide), 디큐밀 퍼옥사이드(Dicumyl peroxide), 디-t-아밀 퍼옥사이드(Di-t-amyl peroxide), 및 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는,
가교 폴리에틸렌 파이프.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 파이프는 PE-Xa 파이프인,
가교 폴리에틸렌 파이프.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 파이프는 ISO 1167-1 의거하여 측정한 후프 응력(hoop stress)이 18.5 MPa 이상인,
가교 폴리에틸렌 파이프.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L 9/12(2006.01)i, C08L 23/06(2006.01)i, C08K 5/14(2006.01)i, C08F 10/02(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F16L 9/12; B29C 47/00; C08F 10/02; C08F 210/16; C08F 4/26; C08K 3/00; C08L 23/08; F16L 9/00; H01L 31/048; C08L 23/06; C08K 5/14; C08F 2/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyethylene, pipe, storage modulus, cross-linked, molecular weight dispersion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0004030 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY.) 05 January 2007 See paragraphs [0002]-[0035], [0050]-[0073] and tables 1-2.	1-8
Y	KR 10-2015-0021926 A (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 03 March 2015 See paragraphs [0003], [0106] and claim 13.	1-8
A	KR 10-2018-0072470 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 29 June 2018 See paragraphs [0005]-[0015] and table 4.	1-8
A	KR 10-2012-0023107 A (BOREALIS AG.) 12 March 2012 See paragraphs [0120]-[0180] and claim 5.	1-8
A	US 2017-0369612 A1 (NORNER VERDANDI AS.) 28 December 2017 See paragraphs [0002]-[0010], [0302]-[0317].	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 JUNE 2020 (04.06.2020)

Date of mailing of the international search report

04 JUNE 2020 (04.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
 Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/002469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2007-0004030 A	05/01/2007	AU 2005-229106 A1	13/10/2005		
		AU 2005-229106 B2	04/03/2010		
		BR P10508618 A	31/07/2007		
		CA 2558103 A1	13/10/2005		
		CA 2558103 C	24/07/2012		
		CN 1934384 A	21/03/2007		
		CN 1934384 B	21/07/2010		
		CN 1934384 C	21/03/2007		
		EP 1574772 A1	14/09/2005		
		EP 1574772 B1	02/07/2008		
		ES 2305707 T3	01/11/2008		
		JP 2007-528927 A	18/10/2007		
		KR 10-0891584 B1	03/04/2009		
		PL 1574772 T3	31/12/2008		
		PT 1574772 E	23/07/2008		
		US 2008-0226858 A1	18/09/2008		
		US 8968851 B2	03/03/2015		
		WO 2005-095838 A1	13/10/2005		
		KR 10-2015-0021926 A	03/03/2015	CN 4321886 A	28/01/2015
				CN 4321886 B	05/10/2016
EP 2860766 A1	15/04/2015				
EP 2860766 A4	10/02/2016				
EP 2860766 B1	14/06/2017				
JP 2014-013881 A	23/01/2014				
JP 5396556 B1	25/10/2013				
KR 10-2000811 B1	16/07/2019				
KR 10-2019-0085174 A	17/07/2019				
TW 201401534 A	01/01/2014				
TW 1570948 B	11/02/2017				
US 2015-0155408 A1	04/06/2015				
US 9923110 B2	20/03/2018				
WO 2013-183344 A1	12/12/2013				
KR 10-2018-0072470 A	29/06/2018	None			
KR 10-2012-0023107 A	12/03/2012	BR P11010669 A2	15/03/2016		
		BR P11010669 A8	11/10/2016		
		CA 2763594 A1	02/12/2010		
		CA 2763594 C	23/02/2016		
		CN 102449057 A	09/05/2012		
		CN 102449057 B	25/03/2015		
		EP 2256159 A1	01/12/2010		
		EP 2435512 A1	04/04/2012		
		KR 10-1398600 B1	10/07/2014		
		RU 2011-152976 A	10/07/2013		
		RU 2516544 C2	20/05/2014		
		US 2012-0128912 A1	24/05/2012		
		WO 2010-136373 A1	02/12/2010		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/002469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2017-0369612 A1	28/12/2017	BR 112017013265 A2	09/01/2018
		CA 2971787 A1	30/06/2016
		CN 107207659 A	26/09/2017
		EP 3237468 A1	01/11/2017
		GB 2533770 A	06/07/2016
		JP 2018-501394 A	18/01/2018
		KR 10-2017-0115494 A	17/10/2017
		MX 2017-008336 A	24/04/2018
		RU 2017-126222 A	24/01/2019
		RU 2017-126222 A3	25/02/2019
		RU 2694769 C2	16/07/2019
		SG 11201705120W A	28/07/2017
		US 10604603 B2	31/03/2020
		WO 2016-102513 A1	30/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

F16L 9/12(2006.01)i, C08L 23/06(2006.01)i, C08K 5/14(2006.01)i, C08F 10/02(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

F16L 9/12; B29C 47/00; C08F 10/02; C08F 210/16; C08F 4/26; C08K 3/00; C08L 23/08; F16L 9/00; H01L 31/048; C08L 23/06; C08K 5/14; C08F 2/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에틸렌(polyethylene), 파이프(pipe), 저장 탄성률(storage modulus), 가교(cross-linked), 분자량 분포(molecular weight dispersion)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0004030 A (보레알리스 테크놀로지 오와이) 2007.01.05 단락 [0002]-[0035], [0050]-[0073] 및 표 1-2	1-8
Y	KR 10-2015-0021926 A (미쓰비시 주식 가부시끼가이샤) 2015.03.03 단락 [0003], [0106] 및 청구항 13	1-8
A	KR 10-2018-0072470 A (롯데케미칼 주식회사) 2018.06.29 단락 [0005]-[0015] 및 표 4	1-8
A	KR 10-2012-0023107 A (보레알리스 아게) 2012.03.12 단락 [0120]-[0180] 및 청구항 5	1-8
A	US 2017-0369612 A1 (NORNER VERDANDI AS) 2017.12.28 단락 [0002]-[0010], [0302]-[0317]	1-8

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 06월 04일 (04.06.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 06월 04일 (04.06.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-2007-0004030 A	2007/01/05	AU 2005-229106 A1	2005/10/13		
		AU 2005-229106 B2	2010/03/04		
		BR PI0508618 A	2007/07/31		
		CA 2558103 A1	2005/10/13		
		CA 2558103 C	2012/07/24		
		CN 1934384 A	2007/03/21		
		CN 1934384 B	2010/07/21		
		CN 1934384 C	2007/03/21		
		EP 1574772 A1	2005/09/14		
		EP 1574772 B1	2008/07/02		
		ES 2305707 T3	2008/11/01		
		JP 2007-528927 A	2007/10/18		
		KR 10-0891584 B1	2009/04/03		
		PL 1574772 T3	2008/12/31		
		PT 1574772 E	2008/07/23		
		US 2008-0226858 A1	2008/09/18		
		US 8968851 B2	2015/03/03		
		WO 2005-095838 A1	2005/10/13		
		KR 10-2015-0021926 A	2015/03/03	CN 4321886 A	2015/01/28
				CN 4321886 B	2016/10/05
EP 2860766 A1	2015/04/15				
EP 2860766 A4	2016/02/10				
EP 2860766 B1	2017/06/14				
JP 2014-013881 A	2014/01/23				
JP 5396556 B1	2013/10/25				
KR 10-2000811 B1	2019/07/16				
KR 10-2019-0085174 A	2019/07/17				
TW 201401534 A	2014/01/01				
TW I570948 B	2017/02/11				
US 2015-0155408 A1	2015/06/04				
US 9923110 B2	2018/03/20				
WO 2013-183344 A1	2013/12/12				
KR 10-2018-0072470 A	2018/06/29	없음			
KR 10-2012-0023107 A	2012/03/12	BR PI1010669 A2	2016/03/15		
		BR PI1010669 A8	2016/10/11		
		CA 2763594 A1	2010/12/02		
		CA 2763594 C	2016/02/23		
		CN 102449057 A	2012/05/09		
		CN 102449057 B	2015/03/25		
		EP 2256159 A1	2010/12/01		
		EP 2435512 A1	2012/04/04		
		KR 10-1398600 B1	2014/07/10		
		RU 2011-152976 A	2013/07/10		
		RU 2516544 C2	2014/05/20		
		US 2012-0128912 A1	2012/05/24		
		WO 2010-136373 A1	2010/12/02		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2017-0369612 A1	2017/12/28	BR 112017013265 A2 CA 2971787 A1 CN 107207659 A EP 3237468 A1 GB 2533770 A JP 2018-501394 A KR 10-2017-0115494 A MX 2017-008336 A RU 2017-126222 A RU 2017-126222 A3 RU 2694769 C2 SG 11201705120W A US 10604603 B2 WO 2016-102513 A1	2018/01/09 2016/06/30 2017/09/26 2017/11/01 2016/07/06 2018/01/18 2017/10/17 2018/04/24 2019/01/24 2019/02/25 2019/07/16 2017/07/28 2020/03/31 2016/06/30